

VU Research Portal

Stalking Electrons in Demanding Environments

Cohen Stuart, T.A.

2010

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Cohen Stuart, T. A. (2010). *Stalking Electrons in Demanding Environments*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Licht is dé bron van energie voor onze planeet. Het wordt gebruikt om het leven en de evolutie te voeden. Gedurende miljoenen jaren zijn er zeer efficiënte absorptie, transport en conversie systemen voor zonlicht ontstaan in dieren, bacteriën en planten. Deze systemen maken dat de fotonen worden omgezet in een electrochemisch potentiaal op de juiste plek, zodat het organisme de energie maximaal kan benutten. Het volledige proces van absorptie, transport en omvorming wordt ook wel fotosynthese genoemd. Hoewel fotosynthese in planten en bacteriën grondig is bestudeerd zijn er nog details die niet ten volle zijn blootgelegd. De recente energie crisis en onze aloude afhankelijkheid van fossiele brandstoffen zoals olie maakt het nodig om de biofysische principes van fotosynthese verder te doorgronden om daarin oplossingen te zoeken. Recente ontwikkelingen in de laser-technologie maken het tegenwoordig mogelijk dat we beter onderzoek kunnen doen naar deze mechanismen. De kracht van de huidige lasers is genoeg om drie los instelbare pulsen te genereren die op hetzelfde moment in tijd bestaan. Metingen die met een dergelijk drie-puls systeem worden gedaan worden wel pump-dump-probe spectroscopie genoemd. Deze techniek bestaat uit drie fasen; de eerste fase waarin het te bestuderen molecuul naar de aangeslagen toestand wordt gebracht, een tweede fase waarin deze aangeslagen toestand wordt beïnvloedt met de tweede 'dump' puls, en als laatste wordt het systeem doorgelicht met een meet puls, ofwel de 'probe' puls. De tweede puls genereert een extra data-dimensie ten opzichte van normale pump-probe spectroscopie, waarmee we onderliggende effecten kunnen zien die in de aangeslagen toestand gebeuren. Om deze metingen te kunnen doen, en als wezenlijk onderdeel van deze these, is eigenhandig een pump-dump-probe opstelling met de bijbehorende hard- en software gebouwd. De opstelling, genaamd 'het Monster' is in veel detail beschreven in de introductie.

De nieuwe informatie die we kunnen abstraheren uit dit type meting geeft ons nieuw inzicht in de moleculen die de fotosynthese verzorgen in ons model systeem van zogenaamde paarse bacteriën, *Rhodobacter sphaeroides*. Deze moleculen zijn het bacterieel reactie centrum (BRC), het light harvesting systeem 1 (LH1) en light harvesting systeem 2 (LH2). Deze drie moleculen vormen de basis voor deze scriptie. Echter, om een brug te bouwen naar synthetische fotosynthese systemen en de bruikbaarheid in te schatten van de concepten die hieraan ten grondslag liggen hebben we ook een synthetisch systeem gemeten. Dit systeem, een Ruthenium complex, wordt beschreven in hoofdstuk 6. Het bacterieel reactie centrum, dat de zonne energie in een electrochemisch potentiaal converteert is het leidend voorwerp van hoofdstuk 2 en 5. In hoofdstuk 2 vinden we dat door de aangeslagen toestand aan de 'rode' kant de de-exciteren we een kort-levende ladings-overdracht toestand vinden. Deze charge-transfer (CT) noemen we P^+/P . Dit is een toestand die kort bestaat tussen P^* , de aangeslagen toestand, en P^+H , de ladings-gescheiden toestand. We nemen waar dat gedurende ongeveer 500 femtoseconde een deel van de aangeslagen toestand zich in deze toestand bevindt. Deze dynamica is normaliter onder het normale verval van de aangeslagen toestand verborgen, maar onze techniek brengt deze toestand aan het licht. Een tweede interessante waarneming die we hebben gedaan aan het bacterieel reactie centrum is de mogelijkheid van de ladingsgescheiden toestand P^+/P , en P^+H om aangeslagen toestand B^* in hetzelfde complex te doven. Dit kunnen we doen door gelijktijdig het special pair P^* en de accessory bacteriochlorophyll B_A aan te slaan. We zien tevens dat de P^+/P en P^+H toestanden wel B^* kunnen doven, maar niet andersom. Dit betekent dat de energie transductie heel waarschijnlijk via de accessory bacteriochlorophyll verloopt. Hoewel al wel beschreven, was dit nog niet volledig aangetoond.

Hoofdstuk 3 en 4 gaan over de light harvesting systemen LH1 en LH2. Deze systemen zijn opgebouwd uit een ring van polypeptiden met daaraan gekoppeld chlorophyllen, om zo effectief zonlicht te kunnen absorberen. De opgenomen energie wordt vervolgens naar het reactie centrum getransporteerd. Door ons pump-dump-probe schema op deze moleculen los te laten, hebben we in ongekend detail kunnen beschrijven hoe de aangeslagen toestand van zo'n ring systeem verval. De aangeslagen toestanden van de chlorophyllen van een dergelijk ring-systeem zijn sterk gekoppeld. Na het aanslaan van de ring zal deze koppelen langzaam her-equilibreren. Deze dynamica is echter vaak nauwelijks te onderscheiden van het normale verval van de aangeslagen toestand van de ring. Doordat onze tweede, pulse, de 'dump'

puls een specifiek deel van de aangeslagen toestand kan laten terugvallen naar de grondtoestand kunnen we de resolutie van de her-equilibratie dynamica drastisch vergroten versus de normale verval dynamica. Deze data heeft voor een grondige verificatie van een bestaand theoretisch model, dat de excitonische dynamica beschrijft, gezorgd.

Het laatste hoofdstuk is de belichamelijking van mijn persoonlijke hoop en gaat over een Ruthenium complex dat collectie en opslag van zonlicht kan doen. Dit complex is gebaseerd op principes afgekeken van de natuurlijke fotosynthese. De kern van dit complex is een licht-absorptie complex, waaraan een amide brug is gemaakt om transport te faciliteren naar een plek waar de licht-energie kan worden omgezet in electrochemisch potentiaal. Door verschillende golflengten te gebruiken konden we de meest waarschijnlijke route door het molecuul bepalen van de uit de opgevangen foton-energie. Het is duidelijk geworden dat er een klein deel in energie wordt opgeslagen. We hebben echter ook de reden kunnen bepalen voor geringe opslag. Dit kan helpen bij het bedenken van nieuwe, betere complexen. Het implementeren van deze nieuwe pump-dump-probe techniek is een succesvolle manier gebleken om fotoactieve systemen door te lichten. Zelfs in de meest grondig bestudeerde fotosynthese moleculen konden we nieuwe en zinvolle informatie genereren aangaande hun dynamica. Vooral complexe aangeslagen toestanden en intramoleculaire processen kunnen zeer effectief ontrafeld worden met deze techniek.